



**PCT**  
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>C08L 3/02 // (C08L 3/02, 67:00)</b>		<b>A1</b>	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 96/31561</b>
		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:	10. Oktober 1996 (10.10.96)
(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/IB96/00275</b>		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, CN, CZ, HU, JP, KR, MX, NZ, PL, RU, SG, SK, US, VN, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: <b>2. April 1996 (02.04.96)</b>			
(30) Prioritätsdaten: 195 13 237.8      7. April 1995 (07.04.95)      DE 195 15 013.9      24. April 1995 (24.04.95)      DE		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BIOTEC BIOLOGISCHE NATURVERPACKUNGEN GMBH [DE/DE]; Blinder Weg 4, D-46446 Emmerich (DE).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LÖRCKS, Jürgen [DE/DE]; Heckenweg 4, D-46459 Rees (DE). POMMERANZ, Winfried [DE/DE]; Ernteweg 8, D-32130 Enger (DE). SCHMIDT, Harald [DE/DE]; Spillingscher Weg 51, D-46446 Emmerich (DE).			
(74) Anwalt: IRNIGER, E.; Troesch Scheidegger Werner AG, Siewerdtstrasse 95, CH-8050 Zürich (CH).			
(54) Title: BIOLOGICALLY DEGRADABLE POLYMER MIXTURE			
(54) Bezeichnung: BIOLOGISCH ABBAUBARE POLYMERMISCHUNG			
(57) Abstract			
A biologically degradable polymer mixture contains at least one biopolymer made from renewable raw materials and a polymer selected from the following materials: an aromatic polyester; a polyester-copolymer with both aliphatic and aromatic blocks; a polyester amide; a polyglycol; a polyester urethane; and/or mixtures of these components.			
(57) Zusammenfassung			
Eine biologisch abbaubare Polymermischung weist als Bestandteile mindestens ein auf nachwachsenden Rohstoffen basierend hergestelltes Biopolymer auf und ein Polymer, ausgewählt aus den nachfolgenden Materialien: ein aromatischer Polyester, ein Polyester-Copolymer, wobei das Polyester-Copolymer aliphatische wie auch aromatische Blöcke aufweist, ein Polyesteramid, ein Polyglykol, ein Polyesterurethan und/oder Mischungen davon.			

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Letland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

### Biologisch abbaubare Polymermischung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine biologisch abbaubare Polymermischung, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie ein Verfahren zur Verarbeitung der erfindungsgemässen Polymermischung.

Aus einer Vielzahl von Patentschriften und Artikeln sind Vorschläge für das Herstellen von biologisch abbaubaren Polymermischungen bekannt. Das grosse Problem bei Polymermischungen liegt in der Regel darin, dass diejenigen Mischungen, welche eine ausgezeichnete, biologische Abbaubarkeit aufweisen nur begrenzte Einsatzmöglichkeiten im Bereich der technischen Kunststoffe aufweisen, womit sich der relativ bescheidene Erfolg bis heute erklärt. Polymermischungen mit verbesserten Eigenschaften sind entweder biologisch ungenügend oder mit erhöhtem Aufwand abbaubar, oder aber sind zu teuer.

Aus der EP-535 994 ist eine Polymermischung bekannt, im wesentlichen bestehend aus Stärke und einem aliphatischen Polyester, wie beispielsweise Polycaprolacton, wobei die Stärke vorzugsweise mit Wasser destrukturiert ist.

Demgegenüber und in Kenntnis der Unzulänglichkeiten von mit Wasser destrukturierter Stärke wird in der DE-42 37 535 vorgeschlagen, für eine biologisch abbaubare Polymermischung thermoplastische Stärke zu verwenden, welche unter Ausschluss von Wasser und unter Verwendung eines geeigneten Plastifizierungsmittels hergestellt wird. Die vorgeschlagenen Polymermischungen enthalten thermoplastische Stärke, ein hydrophobes Polymer sowie ein Phasenvermittler, wobei als bevorzugte Mischung thermoplastische Stärke mit Polycaprolacton vorgeschlagen wird.

An sich sind aliphatische Polyester geeignete Mischkomponenten für die Herstellung von biologisch abbaubaren Polymermischungen, weisen sie doch eine gute biologische Abbaubarkeit auf. Allerdings weisen aliphatische Polyester nur mässige Materialeigenschaften auf, wie z.B. in bezug auf Schmelzpunkt, Zugfestigkeit, etc., weshalb auch entsprechende Mischungen unter Verwendung eines auf Basis von nachwachsenden Rohstoffen hergestellten Polymers, wie beispielsweise thermoplastische Stärke nur mässige Eigenschaften aufweisen, womit erneut die Einsatzfähigkeit im Bereich der technischen Kunststoffe in Frage gestellt ist.

Es ist daher eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung eine biologisch abbaubare Polymermischung vorzuschlagen, die sowohl biologisch einwandfrei abbaubar ist, und zusätzlich gute mechanische und thermische Eigenschaften aufweist, damit ein Einsatz als technischer Kunststoff bzw. als Massekunststoff in Frage kommt. Eine weitere Voraussetzung für die Eignung als Massekunststoff liegt auch darin, dass der Preis für die Aufgabe gemäss vorgeschlagene Polymermischung eine akzeptable Grösse aufweist.

Erfindungsgemäss wird die vorab vorgeschlagene Aufgabe mittels einer biologisch abbaubaren Polymermischung gemäss dem Wortlaut nach Anspruch 1 gelöst.

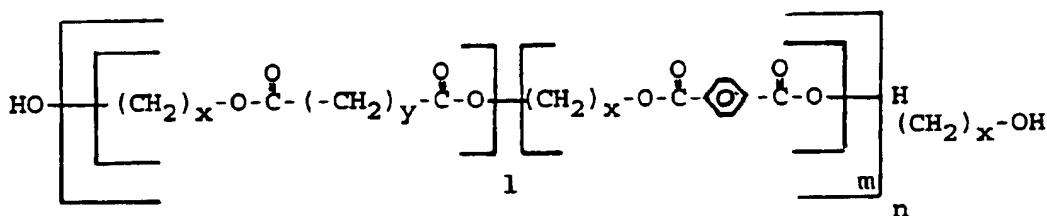
Die Vielzahl im Stand der Technik vorgeschlagenen Biopolymere bzw. biologisch abbaubaren Polymermischungen sind zu einem Grossteil auf Stärke aufgebaut bzw. verwenden Stärke, wobei allerdings native Stärke als technisch brauchbares Polymer kaum geeignet ist. Stärke wird deshalb vorgeschlagen, da es biologisch gut abbaubar ist, einen günstigen Preis aufweist und aufgrund des Basierens auf einem nachwachsenden Rohstoff unabhängig von Erdölprodukten ist. Aufgrund der schlechten

Eignung von nativer Stärke als "technischer Kunststoff" wird erfindungsgemäss vorgeschlagen sogenannte thermoplastische Stärke zu verwenden, wie sie beispielsweise in der PCT/WO90/05161 vorgeschlagen wird. Diese thermoplastische Stärke wird erhalten, indem native Stärke mittels eines Plastifizier- oder Quellmittels in der Schmelze zu einer homogenen Masse verarbeitet wird, wobei der Anteil an Quell- oder Plastifizierungsmittel in der Regel zwischen 10 und ca. 40%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung, betragen kann. Geeignete Quell- oder Plastifizierungsmittel sind, wie in Anspruch 4 dargelegt, unter anderem beispielsweise Glyzerin oder Sorbitol.

Aufgrund der nach wie vor limitierten Eigenschaften von thermoplastischer Stärke für die Verwendung in Massekunststoffen wird nun erfindungsgemäss vorgeschlagen, diese mit mindestens einem weiteren Polymeren zu mischen, wie mit einem aromatischen Polyester, mit einem Polyester-Copolymeren, wobei das Polyester-Copolymer aus üblichen Diolen und aus aromatischen und aliphatischen Dicarbonsäuren hergestellt ist, mit einem Polyesteramid, einem Polyethylenoxidpolymer bzw. einem Polyglykol, einem Polyesterurethan und/oder Mischungen davon. Für die Verbesserung der eher mässigen Materialeigenschaften von thermoplastischer Stärke haben sich insbesondere die Polymerklassen der diversen Polyester und Copolyester bzw. Polyglykole als geeignete Materialien erwiesen. Die im Stand der Technik vorgeschlagenen aliphastischen Polyester, welche zwar eine gute biologische Abbaubarkeit aufweisen, sind aufgrund ihrer ebenfalls mässigen Materialeigenschaften in bezug auf Schmelzpunkt und Zugfähigkeit nicht besonders geeignet, zu einer Verbesserung der Materialeigenschaften der thermoplastischen Stärke selbst beizutragen. Demgegenüber zeigen aromatische Polyester ausgezeichnete Materialeigenschaften, jedoch ist ihre biologische Abbaubarkeit eher mässig. Dagegen

weisen nun unter anderem Polyester-Copolymere, basierend auf aromatischen und aliphatischen Di-Carbonsäuren, Polyesteramide sowie Polyesterurethane sowohl hervorragende Materialeigenschaften auf, wie auch eine schnelle biologische Abbaubarkeit, weshalb sie sich besonders gut eignen für die Verwendung in Polymermischungen mit thermoplastischer Stärke.

Die in der Polymermischung mit thermoplastischer Stärke erfindungsgemäss vorgeschlagenen, zu verwendenden Polyester-Copolymere sind nebst den üblich verwendeten Polyolen auf aromatischen und aliphatischen Di-Carbonsäuren aufgebaut, und weisen die nachfolgende allgemeine Struktur auf:



Die erfindungsgemäss vorgeschlagenen Polyester-Copolymere können aus petrochemischen Massenprodukten, wie Adipinsäure, Sebacinsäure, Terephthalsäure und einem Diol, mittels Polykondensation hergestellt werden, wobei als Diole handelsübliche, wie 1,2-Ethandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol und/oder 1,6 Hexandiol verwendet werden. Wesentlich ist, dass sowohl aromatische wie auch aliphatische Di-Carbonsäuren verwendet werden, mittels welchen die statistischen Polyester-Copolymere, beispielsweise mittels eines konventionellen Polykondensationsverfahrens hergestellt werden.

Statistische Copolyester aus aliphatischen und aromatischen Di-Carbonsäuren, mit einem Anteil, beispielsweise von ca. 35 - 55 mol% an aromatischer Säure, wie beispielsweise Te-

rephthalsäure, stellen einen optimalen Kompromiss zwischen biologischer Abbaubarkeit und Materialeigenschaften dar, womit sie besonders gut geeignet sind in Mischungen mit thermoplastischer Stärke. Die biologische Abbaubarkeit derartiger, statistischer Copolyester liegt innerhalb 8 - 12 Wochen in Kompost und Erde. In diesem Zusammenhang sei auf das US-Patent 5 446 079 verwiesen, in welchem die Darstellung von aliphatisch-aromatischen Copolyestern ausführlich beschrieben ist.

Für die Herstellung eines erfindungsgemässen Stärke/Polyester-Copolymerblends haben sich beispielsweise Polyalkylenterephthalate und Polyethylenterephthalate als geeignete Copolyester erwiesen, welche aus aliphatischen Diolen und aromatischen Dicarbonsäuren hergestellt werden.

Zusätzlich zu den erfindungsgemäss vorgeschlagenen und oben beschriebenen Stärke/Polyester-Copolymerblends hat es sich gezeigt, dass mit Stärke bzw. thermoplastischer Stärke geblendete oder gefüllte Polyesteramide mit Estergehalten zwischen 30 und 70 Gew.% gute mechanische Eigenschaften, auch zur Herstellung von Folien und eine gute Abbaubarkeit bzw. Kompostierbarkeit aufweisen. Vorgeschlagen werden beispielsweise Polyesteramide mit einem mittleren Molekulargewicht in einem Bereich von 10 - 300'000, vorzugsweise 20 - 150'000. Im übrigen sei auf die europäische Patentanmeldung EP-A-641 817 verwiesen, in welcher die Synthese der erfindungsgemäss vorgeschlagenen Polyesteramide ausführlich beschrieben ist. Erwähnt sei lediglich, dass erfindungsgemässe Polyesteramide aus Monomeren der folgenden Gruppen aufgebaut sein können:

- Dialkohole wie Ethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,3-Propandiol, 1,6-Hexandiol Diethylenglykol und andere; und/oder
- Dicarbonsäure wie Oxalsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure und andere auch in Form ihrer jeweiligen Ester (Methyl-, Ethyl- usw.); und/oder
- Hydroxycarbonsäuren und Lactone wie Caprolacton und andere; und/oder
- Aminoalkohole wie Ethanolamin, Propanolamin usw.; und/oder
- cyclische Lactame wie  $\epsilon$ -Caprolactam oder Laurinlactam usw.; und/oder
- $\omega$ -Aminocarbonsäuren wie Aminocaprinsäure usw.; und/oder
- Mischungen (1:1 Salze) aus Dicarbonsäuren wie Adipinsäure, Bernsteinsäure usw. und Diaminen wie Hexamethylen-diamin, Diaminobutan usw.

Für den Fall, dass die Polymermischung weitgehendst auf thermoplastischer Stärke und einem aromatischen Polyester, einem aliphatisch-aromatischen Copolyester oder einem Polyesteramid basiert kann es vorteilhaft sein, als weitere Komponente einen aliphatischen Polyester oder Copolyester beizufügen, wie beispielsweise Polycaprolacton. Dadurch wird die beispielsweise relativ schlechte biologische Abbaubarkeit des aromatischen Polyesters durch die ausgezeichnete Abbaubarkeit des aliphatischen Polyesters ausgeglichen. Als Beispiel hierzu sei erwähnt eine Polymermischung, bestehend aus thermoplastischer Stärke, mindestens einem Polyethylenterephthalat (PET) oder ein Polyalkylenterephthalat sowie Polycaprolacton. Weitere Beispiele aliphatischer Polyester bzw. Copolyester sind Polymilchsäure, Polyhydroxybuttersäure, Polyhydroxybenzoesäure, Polyhydroxybuttersäure-Hydroxyvaleriansäure-Copolymer und/oder Mischungen davon.



Je nachdem wie die Herstellung der Polymermischung erfolgt ist es vorteilhaft, wenn diese zusätzlich ein Blockcopolymer als Phasenvermittler enthält, um zwischen der thermoplastischen Stärke und dem hydrophoben Polymer in Form des Polyesters eine kontinuierliche, homogene Phase zu bilden. Ein derartiger Phasenvermittler kann beispielsweise ein Reaktionsgemisch sein, erhalten durch im wesentlichen wasserfreies Mischen von thermoplastischer Stärke oder gegebenenfalls nativer bzw. destruktuierter Stärke mit einem aliphatischen oder aromatischen Polyester bzw. Copolyester, mit einem aromatisch/aliphatischen Copolyester, mit einem Polyesteramid und/oder einem Polyesterurethan.

Der Anteil thermoplastischer Stärke, enthaltend das oben erwähnte Plastifizier- bzw. Quellmittel kann in der erfindungsgemäss vorgeschlagenen Polymermischung einen Anteil zwischen 10 - 95 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht, betragen, vorzugsweise werden 30 - 75 Gew.% thermoplastischer Stärke verwendet. Der Anteil thermoplastischer Stärke hängt einerseits vom verwendeten Polyester bzw. Copolyester ab sowie andererseits vom Verwendungszweck der Polymermischung, wie Spritzguss, Extrusion oder Folienblasen. Auch die Anforderungen an die Materialeigenschaften beeinflussen den Anteil thermoplastischer Stärke. Werden beispielsweise erhöhte Materialanforderungen in bezug auf mechanische und thermische Eigenschaften gestellt, wird vorzugsweise ein Anteil thermoplastischer Stärke im Bereich von 40 - 65 Gew.% angestrebt, womit auch der Preis der Mischung nach wie vor akzeptabel bleibt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch Mischungen, enthaltend 90 - 30, insbesondere 80 - 40 Gew.% thermoplastisch verarbeitbare Polyesteramide aus 30 - 70 Gew.% aliphatischen Estern bzw. 70 - 30 Gew.% aliphatischen Amidstrukt-

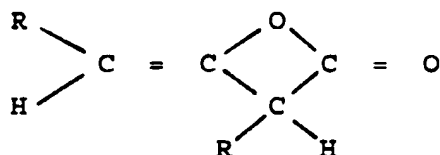
ren, wobei weiter vorzugsweise 10 - 90 Gew.%, insbesondere 20 - 60 Gew.% Stärke oder thermoplastische Stärke enthalten sind.

Das Zusetzen weiterer Additiven, wie Weichmacher, Stabilisatoren, Antiflammmitteln sowie weiterer, biologisch abbaubarer Polymere, wie Celluloseester, Celluloseacetat, Cellulose, Polyhydroxibuttersäure, hydrophoben Proteine, Polyvinylalkohol, etc., ist möglich und richtet sich erneut nach den Anforderungen an die herzustellende Polymermischung sowie selbstverständlich auch nach der Verfügbarkeit der entsprechenden Komponenten. Als Additive kommen auch die nachfolgend angeführten Polymere in Frage, wie Gelatine, Proteine, Zeine, Polysaccharide, Cellulosederivate, Polylactide, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, Polyacrylate, Zuckeralkohole, Schellack, Casein, Fettsäurederivate, Pflanzenfasern, Lecithin, Chitosan, Polyesterpolyurethane sowie Polyesteramide. Zu erwähnen sind auch Polyesterblends, bestehend aus thermoplastischer Stärke, dem erfindungsgemäss vorgeschlagenen, aliphatisch/aromatischen Polyester sowie als weitere Komponente, Copolymere, ausgewählt aus Äthylen-Acrylsäure-Copolymer und Äthylen-Vinylalkohol-Copolymer.

Als Füllstoffe eignen sich insbesondere auch organische Füllstoffe, erhalten aus nachwachsenden Rohstoffen, wie beispielsweise Cellulosefasern.

Um die hydrophilen Polymereigenschaften von thermoplastische Stärke enthaltenden Werkstoffen zu reduzieren können auch Vernetzungsmittel zugesetzt werden, wie beispielsweise Alkylketendimere der nachfolgenden allgemeinen Formel:

- 9 -

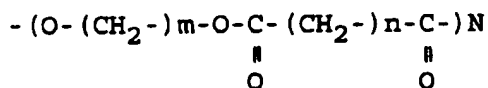


wobei R = linear gesättigte Alkylgruppe im Bereich von C12 - C 24. Die Konzentration derartiger Netzmittel beträgt in der Regel ca. 0,05 - 2 %, bezogen auf das Gewicht, Anteil trockene thermoplastische Stärke in der Polymermischung, vorzugsweise 0,1 - 1 Gew.%. Die vorgeschlagenen Alkylketendimere reagieren dabei mit den Hydroxylgruppen des Stärkepolymers.

Die Herstellung der erfindungsgemäss vorgeschlagenen Polymermischung erfolgt, indem Stärke, wie vorzugsweise thermoplastische Stärke, zusammen mit dem aromatischen Polyester und/oder dem Polyester-Copolymeren enthaltend aromatische wie auch aliphatische Bestandteile in der Schmelze gemischt wird, wobei vor oder beim Mischen der Wassergehalt in der Mischung auf weniger als 1 Gew.%, bezogen auf das Gewicht der Mischung, reduziert wird.

Speziell im Falle des ausschliesslichen Verwendens eines aromatischen Polyesters zusammen mit der thermoplastischen Stärke für das Herstellen der Polymermischung hat es sich als vorteilhaft erwiesen, zusätzlich einen aliphatischen Polyester bei der Herstellung beizufügen. Beispielsweise geeignete aliphatische Polyester sind beispielsweise Polycaprolacton, Polymilchsäure, etc. wie oben bereits angeführt. Weitere geeignete aliphatische Polyester sind beispielsweise Polyäthylensuccinat (PESU) und Polybutylensuccinat (PBSU). Die letztgenannten aliphatischen Polyester entstehen durch Reaktion von Glykolen mit aliphatischen Dicarbonsäuren und anderen Säuren und weisen die nachfolgende allgemeine Strukturformel auf:

- 10 -



In jedem Falle wird gemäss einer bevorzugten Ausführungsvariante des erfindungsgemässen Verfahrens vorgeschlagen, den Wassergehalt während dem Mischen der Schmelze auf unter 0,5 Gew.%, vorzugsweise gar auf unter 0,1 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung, zu reduzieren.

Beim Herstellen der erfindungsgemäss vorgeschlagenen Polymermischung liegt zu Beginn die thermoplastische Stärke als sogenannte disperse Phase vor, währenddem der Polyester bzw. der Copolyester das Polyesteramid oder das Polyesterurethan, ein hydrophobes Polymer darstellend, als weitgehendst zusammenhängende, kontinuierliche Phase vorliegt. Es liegt nun die Vermutung nahe, dass beim Mischen der beiden Polymere unter Ausschluss von Wasser die in den Molekülketten des Polyesters bzw. Copolyesters, etc. eingebauten Estergruppen Veresterungsreaktionen mit der thermoplastischen Stärke eingehen, womit die so reagierenden Molekülketten mit der Stärke einen Phasenvermittler bilden, der eine molekulare Kopplung der beiden Phasen ermöglicht, und sich somit eine kontinuierliche Phase bildet. Im Falle von Feuchtigkeit wird diese Reaktion konkurrenziert, indem die Säureestergruppen bei Anwesenheit von Wasser nicht mit der Stärke zur Bildung des Phasenvermittlers reagieren, sondern hydrolisieren. Damit aber wird die Bildung des Phasenvermittlers verhindert, womit ein einwandfreies Dispergieren bzw. Homogenisieren verunmöglicht wird. Selbstverständlich ist es möglich von vorn herein einen Phasenvermittler, wie ein Blockcopolymer, zu verwenden, welches mindestens zwei Blöcke umfasst, wobei der eine Block in der hydrophoben Polyesterphase wenigstens weitgehendst löslich ist und der andere Block wenigstens weitgehendst in der